

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-021371

(43)Date of publication of application : 26.01.1999

(51)Int.Cl.

C08J 9/38

B32B 5/32

B32B 27/32

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 09-176903

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 02.07.1997

(72)Inventor : KANEDA MITSUHIRO
YAMAMURA TAKASHI
WANO TAKASHI
NISHIYAMA SOJI
MATSUSHITA KIICHIRO

(54) POROUS FILM AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY PREPARED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous film that hardly exhibits the change in pore structure in battery assembling or overcharge and reduces the amt. of metal lithium precipitated in overcharge, by incorporating a polyolefinic resin as an essential ingredient into the same and by specifying the area of opening parts blocked by the surface distortion of the film to a certain value or lower.

SOLUTION: This porous film essentially contains a polyolefinic resin pref. contg. 0.01-40 wt.% lowly crystalline polyolefinic resin (e.g. atactic polypropylene), and when a compression load with a surface pressure of 80 kg/cm² is applied to at least one side of the film, the area of opening parts blocked by the surface distortion of the film is 30% or lower. This film is a compsn. essentially contg. PE and PP, has an at least three-layered structure, and pref. has a surface layer formed from PP and at least one intermediate layer formed from an alloy of PE and PP. The lowly crystalline polyolefin resin is incorporated at least into the surface layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号	FI		
C 0 8 J	9/38	C E S	C 0 8 J	9/38	C E S
B 3 2 B	5/32		B 3 2 B	5/32	
	27/32			27/32	Z
H 0 1 M	2/16		H 0 1 M	2/16	P
					L
審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 6 頁) 最終頁に続く					
(21)出願番号	特願平9-176903		(71)出願人	000003964	
(22)出願日	平成9年(1997)7月2日			日東電工株式会社	
				大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	
			(72)発明者	金田 充宏	
				大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内	
			(72)発明者	山村 隆	
				大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内	
			(72)発明者	和野 隆司	
				大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内	
			(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名)	
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 多孔質フィルム及びそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池用セパレータとして使用できるポリプロピレンとポリエチレンからなる多孔質フィルムであり、外力によるフィルム表面孔構造の変形が小さく、それにより過充電時に析出する金属リチウム生成量が抑制されることで電池の熱暴走発生頻度を小さくする、安全性の高い多孔質フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂を必須成分として含有し、多孔質フィルムの少なくとも片側表面に対して面圧80kg/cm²で圧縮荷重をかけた際に、膜表面変形による開口部の閉塞面積が30%以下である多孔質フィルム、及びそれを用いたリチウムイオン二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン系樹脂を必須成分として含有し、多孔質フィルムの少なくとも片側表面に対して面圧 80 kg/cm^2 で圧縮荷重をかけた際に、膜表面変形による開口部の閉塞面積が 30% 以下であることを特徴とする多孔質フィルム。

【請求項 2】 ポリオレフィン系樹脂が低結晶性ポリオレフィン系樹脂を 0.01~40 重量% 含有する請求項 1 記載の多孔質フィルム。

【請求項 3】 ポリエチレンとポリプロピレンとを必須成分とする組成物であって、3 層以上の層構造を有し、且つ表面層がポリプロピレンで、中間層の少なくとも 1 層がポリエチレン及びポリプロピレンのアロイ構造を有する層である請求項 1 又は 2 記載の多孔質フィルム。

【請求項 4】 請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の多孔質フィルムをセパレータとして用いたリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】 電池の容量を 30 分で充放電できる電流値で、電池容量の 200% まで充電した電池の負極上析出物を含む負極及びセパレータの $100 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲の発熱の積分値 Q_L と $200 \sim 280^\circ\text{C}$ の範囲の発熱の積分値 Q_H の発熱比 Q_L/Q_H が 0.4 以下である請求項 4 記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池用セパレータとして有用なポリオレフィン性多孔質フィルム、及びそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年電子機器の小型化と高機能化に伴いコードレスでの使用が大きく拡大している。これに対応するため、開放電圧が高く、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が高く供されている。このリチウムイオン二次電池の長所としては、金属 Li を使用しないため、安全性が高い点、また、充放電過程での電極形態変化が小さいため、サイクル特性がよい点が挙げられる。

【0003】このリチウムイオン二次電池は、リチウムの吸蔵、放出が可能なカーボン及びグラファイトからなる負極、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム等の酸化物からなる正極、正負電極間に極間の電気絶縁性を確保し且つイオン透過性を有するセパレータ、並びに非水系溶媒中に LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 等を溶解させた電解液より構成されている。

【0004】このような材料からなるリチウムイオン二次電池は、外部短絡や、外部充電装置の故障による過充電状態において形成するデンドライト状の析出金属リチウムによる短絡や内部抵抗増加に伴うジュール熱により

電池温度が著しく上昇し、電池内容物の吹き出しや熱によりそれを組み込んだ機器にダメージを与える可能性がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウムイオン二次電池は、帯状の正極、多孔質セパレータおよび帯状の負極を重ね合わせ、これをロール状に巻き、金属筒状体に封入することにより製造することができる。しかし、本発明者らは、捲回の際にフィルムの支持体との接触時に生じる摩擦によって多孔質セパレータ表面の孔構造が変形すること、および充電時の正極のイオン排出、負極のイオン吸蔵によって電極が膨脹したり、金属リチウムが析出して、占有容量が増加した結果、電池内圧が増加することによって生じる接面圧の上昇により多孔質セパレータ表面の孔構造が変形することを確認している。

【0006】これら表面の孔構造が変化した場合、即ち、見かけの開口率が小さくなり且つ部分的な閉塞が生じた場合、過充電時、開口部への電流集中及び内部抵抗の増加を引き起こし、これにより析出リチウムの生成量が増加する。ここで、リチウムイオン二次電池は過充電及び急速充電時に電池内の温度が上昇するため、その熱により析出リチウムと電解液溶媒が化学反応を引き起こす。従って、析出リチウム量が多いと発熱量は大きくなるため、それによる異常温度上昇の危険性が大きくなる。よって、析出リチウムの量は極力抑えることが好ましい。

【0007】本発明は電池組立時や過充電時における孔構造変化が生じにくいことで、過充電時の析出リチウム生成量を少なくする多孔質フィルムを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するために、本発明の多孔質フィルムは、ポリオレフィン系樹脂を必須成分として含有し、且つ多孔質フィルムの少なくとも片側表面に対して面圧 80 Kg/cm^2 で圧縮荷重をかけた際に、膜表面変形による開口部閉塞面積が 30% 以下であることを特徴とするものである。

【0009】また、本発明の多孔質フィルムは、ポリオレフィン系樹脂が低結晶性ポリオレフィン系樹脂を 0.01~40 重量% 含有することが好ましい。

【0010】また、本発明の多孔質フィルムは、ポリエチレンとポリプロピレンとを必須成分とする組成物であって、3 層以上の層構造を有し、且つ表面層がポリプロピレンで、中間層の少なくとも 1 層がポリエチレン及びポリプロピレンのアロイ構造を有する層であることが好ましい。

【0011】さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、上記の多孔質フィルムをセパレータとして用いることを特徴とする。

【0012】また、本発明のリチウムイオン二次電池

は、電池の容量を30分で充放電できる電流値で、電池容量の200%まで充電した電池の負極上析出物を含む負極及びセパレータの100~180℃の範囲の発熱の積分値 Q_L と200~280℃の範囲の発熱の積分値 Q_H の発熱比 Q_L/Q_H が0.4以下である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質フィルムは、多孔質フィルムの少なくとも片側表面に対して面圧80Kg/cm²で圧縮荷重をかけた際に、膜表面変形による開口部閉塞面積が30%以下である。開口部閉塞面積が30%を超えると、析出しチウムの増加により、上記の発熱比 Q_L/Q_H が0.4以上となる確率が高くなり、これにより過充電状態において異常温度上昇する頻度が高くなる。

【0014】本発明の多孔質フィルムは、ポリオレフィン系樹脂を必須成分として含有し、特に、低結晶性ポリオレフィン系樹脂を0.01~40重量%含有するポリオレフィン系樹脂であることが好ましい。低結晶性ポリオレフィン系樹脂の配合割合がこの範囲にあれば、膜物性を低下させることなく、上記の多孔質フィルムを得ること容易である。この含有範囲より少ない場合では、上記の多孔質フィルムを得ることが困難であり、逆に、この含有割合より多い場合では、多孔質フィルムの弾性率及び破断強度を低下させてしまい、セパレータとして使用しにくくなる。

【0015】本発明においては、低結晶性ポリオレフィン系樹脂とは、結晶性の度合いが主成分のポリエチレン及びポリプロピレンよりも低い樹脂を指す。ここでいう、結晶性とは示差走査熱量分析で測定した結晶化度を意味する。好ましい低結晶性ポリオレフィン樹脂としては、例えば、アタクチックポリプロピレン（ポリプロピレンの側鎖であるメチル基の立体規則性が無秩序配置である構造を有するポリプロピレン）、ポリプロピレン-ポリエチレンブロック共重合体（ポリプロピレンとポリエチレンが末端で互いに結合して出来た分子から成る共重合体）、ポリプロピレン-ポリエチレンランダム共重合体（共重合体を構成している単量体のポリプロピレン-ポリエチレン単位が無秩序に配列している共重合体）、エチレン-プロピレンゴム（エチレンとプロピレン主成分として重合したゴム状弾性体）等が挙げられる。特に好ましいのはアタクチックポリプロピレンである。

【0016】本発明におけるポリオレフィン系樹脂の他の成分である、高結晶性ポリオレフィン系樹脂とは、結晶性の度合いが上記低結晶性ポリオレフィン系樹脂よりも高い樹脂を指す。

【0017】また、本発明の多孔質フィルムとしては、ポリプロピレンとポリエチレンとを必須成分とする組成物であって、3層以上の層構造を有し、且つ表面層にポリプロピレン、中間層の少なくとも1層がポリプロピレ

ンとポリエチレンのアロイ構造を有する層であることが好ましい。中間層のポリプロピレンの割合は10~90重量%、ポリエチレンの割合は90~10重量%であることが好ましい。尚、このような3層以上の場合には、低結晶性ポリオレフィン樹脂は少なくとも表面層において含有されていれば、その効果が発揮される。従って、この場合には、表面層のポリプロピレンに0.01~40重量%の低結晶性ポリオレフィン樹脂が含有されていることが好ましい。

【0018】さらに、本発明の多孔質フィルムを構成材料としてリチウムイオン2次電池を製造した場合に、該電池の容量を30分で充放電できる電流値で、該電池容量の200%まで充電した電池の負極上析出物を含む負極及びセパレータの100~180℃の範囲の発熱の積分値 Q_L と200~280℃の範囲の発熱の積分値 Q_H の発熱比 Q_L/Q_H は0.4以下である。

【0019】本発明の多孔質フィルムは、主要構成部であるポリプロピレンの中に低結晶性ポリオレフィン樹脂を添加することにより、結晶核形成時にポリプロピレンの結晶粒径の不均一部の形成、非晶鎖部位の増加の構造的変化が生じる。その結果、フィルム延伸時、孔の開裂がこのような不均一部から選択的に生じるために、形成された孔構造は延伸方向での樹脂部位の厚さが増大し、且つ形成される孔径が大きくなる。これにより、製膜時の摩擦や充電時の電極膨脹による電池内部圧力増加による面圧上昇及び過充電時における金属リチウム析出による体積膨脹による面圧上昇による外圧がかかった場合、樹脂部位が太いために挫屈しにくくなり、なおかつ孔径が大きくなっているため、樹脂部位が変形しても孔閉塞が生じにくい。このように表面構造の変化が小さいため過充電時、開口部への電流集中及び内部抵抗の増加が抑制されるため、析出しチウムの生成量を低下させることができる。

【0020】本発明の多孔質フィルムを組み込んだセルにて、該電池の容量を30分で充放電できる電流値で、該電池容量の200%まで充電した電池の負極上析出物を含む負極及びセパレータに析出した金属リチウムの量は、示差走査熱量分析により求めることができる。具体的には、前記の負極上析出物を含む負極及びセパレータの任意の一部を採取し、これに電解液を添加して示差走査熱分析を行なう。

【0021】急速充電や過充電により金属リチウムが析出した負極とセパレータを電解液と共に示差走査熱量分析を行うと、通常100~180℃の範囲と200~280℃の範囲とに発熱ピークが観察される。前者は析出した金属リチウムと電解液との反応によるものであり、後者は負極中に吸蔵されたリチウムイオンと電解液との反応によるものである。このため、試験後の負極及びセパレータを電解液と共に示差走査熱量分析を行い、その発熱量を測定することで、析出した金属リチウムや負極

中に吸蔵されたりチウムイオンの量を測定することができる。

【0022】析出した金属リチウムと負極に吸蔵されたりチウムイオンでは上記のように電解液との反応速度が異なり、析出金属リチウムの方が吸蔵されたりチウムイオンに比べ極めて非安全である。このため、試験後の負極及びセパレータの示差走査熱量分析での低温側の発熱量の積分値（QL）と高温側の発熱量の積分値（QH）の発熱量の比QL/QHはできるだけ小さい方が安全である。

【0023】この発熱比が0.4以下であればより高温の発熱反応への転移を生じさせる熱量以下であるため、さらなる熱暴走を制御することができる。上述した圧力に対する変形量が小さければ析出金属リチウム量が低下し、この変形量が30%以下であれば発熱比が0.4以下となり安全である。

【0024】本発明における多孔質フィルムの製造法は、構成部材である熱可塑性樹脂を熔融押し出しによりフィルム状に成形し、これを一軸ロール延伸することにより多孔質化できる。

【0025】この押し出しフィルムは熱処理を行うことにより、非晶鎖部位の配向結晶化及び他方位の結晶の再配列化が起こり、フィルムの配向が上昇し、それにより延伸時、微細孔の形成が促進されることが知られている。この熱処理方法には加熱ロールや金属板にフィルム状物を接触させる方法、テンター方式、ロール状物を気層雰囲気中で加熱する方法を用いることができる。通常、温度は120～160℃に設定し、また処理時間は1秒～50時間である。

【0026】フィルム状物の多孔質化のための延伸方法は特に限定しないが通気性と気孔率を高くしてイオン透過性の良い多孔質フィルムを得るためには、低温で延伸した後、さらに高温で延伸を行う多段延伸法を行うのが好ましい。この延伸は通常低温は0～60℃でその延伸倍率は初期寸法の20～200%とされる。高温での延伸は処理温度90～130℃で行い、その延伸倍率は初期寸法の10～500%である。

【0027】このような延伸処理により得られる多孔質フィルムは残留応力を有し、延伸方法での収縮による変形が生じることが確認されている。そこで、延伸温度と同一またはそれ以上の温度により熱収縮を行って収縮による寸法安定性を向上させることが収縮変形抑制に有効である。熱収縮による寸法変化は延伸後のフィルム長さが10～30%減少する範囲で行うことで良好な寸法安定性を発現させる。

【0028】また、延伸多孔質フィルムの延伸方向での寸法を固定し、これをそれ以上の温度にて加熱するヒートセットにより、上記熱収縮処理と同様の効果を期待できる。また、熱収縮処理とヒートセット処理との併用も同様の効果が得られる。

【0029】このようにして得られる多孔質フィルムはラメラ積層体がマイクロフィブリルと呼称される繊維状体で接続された網目状構造を有しており、ラメラフィブリル間が微細孔を形成しているのが特徴である。

【0030】また、本発明の多孔質フィルムは、電解液に対する濡れ性を向上させるため、コロナ処理、界面活性剤含浸、乾燥処理、親水性モノマーのグラフト重合処理等の親水化処理を施して電池に組み込んでも良い。

【0031】

10 【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0032】実施例1

低結晶性ポリオレフィン系樹脂（アタクチックポリプロピレン、密度0.82g/cc）を3重量%添加したメルトインデックス（以下MIと呼称する）0.5、密度0.90g/cc、結晶化度70%のアイソタクチックポリプロピレンに、アイソタクチックポリプロピレン10重量部とMI0.3、密度0.964g/cc、結晶化度72%の高密度ポリエチレン90重量部とから成る混合物とを樹脂熔融温度を各々250℃で熔融した後、Tダイ押し出し機を使用し、3層同時押し出しにより、外層に厚さ12μmのポリプロピレン層、内層に厚さ8μmのポリプロピレン・ポリエチレン混合層からなる積層フィルムを押し出し、80℃に制御された冷却ロールで硬化、配向させた総厚32μmのフィルム状成形体を得る。

【0033】このフィルムをロール捲回体の状態で温度130℃で48時間加熱した後125℃まで10分間で降温し、しかる後125℃で12時間加熱する。これを温度25℃で長尺方向に40%の延伸倍率で低温延伸を行い、次いで温度125℃で同方向に110%の延伸倍率で高温延伸を行う。その後、110℃にて1分間加熱し延伸方向のサイズを20%収縮させる。延伸後の膜厚は27μm、気孔率は41%であった。

【0034】この多孔質フィルムの表面ツブレ性、発熱比を下記の測定方法によって試験し、得られた結果を表1に示す。

【0035】（a）表面ツブレ性

直径1mm、先端形状が半球状であるステンレス製針をフィルム表面から面圧80kg/cm²で接触加圧し1秒固定した後、触針をはずし接触部位に生じた膜面の形態変化をFE-SEMにて観察を行った。観察に際しては、電子線による熱的ダメージを低減すること及び測定対象物が効率よく二次電子を放出することによる解像度の向上を図るべく、被対象物をルテニウム酸にて2時間染色処理を行った。このようにして得られた画像にシャドウイング、シャープニング、2値化等の画像処理を行い、孔部位の面積を算出することにより孔開口部の閉塞面積を定量化した。

50 【0036】（b）析出リチウム量

析出リチウムの生成量は示差走査熱量計 (DSC) より測定を行った。正極にコバルト酸リチウムを、負極に黒鉛を用い、得られた多孔質フィルムをセパレータとして用い、さらにエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比で 1 : 1 の割合で混合した溶媒に 6 フッ化リン酸リチウムを 1 mol / リットルの濃度になるように溶解したものを電解液として使用したロッキングチェア型リチウムイオン二次電池を作成した。この電池を 5. 2 mA / cm² の電流密度で 60 分間充電を行い 200 % 充電状態とし、しかる後負極上析出物を含めた負極とセパレータを 3. 5 mm φ の大きさでサンプリングし、上記電解度と同一液 20 μl を添加して、SUS 製耐圧容器に封入した。そして、セイコー電子産業株式会社製の DSC 7 により昇温速度 5 °C / 分にて昇温したときの 100 ~ 180 °C の範囲に出現する発熱ピークの積分量を QL とし、200 ~ 280 °C の範囲の発熱の積分量を QH とし、QL / QH を発熱比とした。

【0037】 (c) 実電池評価

電極は (b) の評価で使用したものと同一の活物質を使用した。正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いこれをアルミニウム集電体に両面塗布、乾燥後圧縮成形したものを、負極として黒鉛を用い銅集電体に両面塗布、乾燥後圧縮成形したものを使用した。負極、正極の帯状体及び多孔質フィルムを順次積層して捲回体を形成し、渦巻式電極体を作製した。そして、この電極体を SUS 製の 18650 電池缶に収納し上下両面に絶縁体を挿入し、集電用のリードを各種電極から導出して電池缶に溶接した。上記電池缶の中にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比で 1 : 1 の割合で混合した溶媒に六フッ化リン酸リチウムを 1 mol / リットルの濃度になるように溶解したものに電解液を注入した。そして、電池缶にガスケットを介してかしめ、電池蓋を固定し電池を作製した。このようにして作製した電池を充電電流 1. 2 A、終始電圧 4. 1 V で充電を行った後、さらに充電電圧 2. 4 A で該電池容量の 120 % まで過充電を行い、その時の外壁温度を測定した。

【0038】 比較例 1

MI が 2、密度 0. 92 g / cc のアイソタクチックポリプロピレンと MI が 1. 2、密度 0. 96 g / cc の高密度ポリエチレンを使用してポリプロピレン 60 重量部、ポリエチレン 40 重量部の配合比よりなる混合物を

Tダイによる単層同時押し出しにより厚さ 32 μm の膜を得た。このフィルムを実施例 1 と同様の熱処理、延伸を行い厚さ 27 μm、気孔率 45 % の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムについて、実施例 1 と同様の評価を行なった結果、各種特性は表 1 に示す通りであった。

【0039】 比較例 2

低結晶性ポリオレフィン系樹脂は使用せずに、アイソタクチックポリプロピレンとして MI が 0. 4、密度 0. 91 g / cc のアイソタクチックポリプロピレンを使用し、高密度ポリエチレンとして MI が 1. 2、密度 0. 96 g / cc の高密度ポリエチレンを使用した以外は実施例 1 と同様の配合比で 3 層押し出しを行い厚さ 32 μm の膜を得た。このフィルムを実施例 1 と同様の作業を行い厚さ 27 μm、気孔率 47 % の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムについて、実施例 1 と同様の評価を行なった結果、各種特性は表 1 に示す通りであった。

【0040】

【表 1】

	表面ツブレ性	発熱量比 QL / QH
実施例 1	30 %	0. 126
比較例 1	90 %	0. 527
比較例 2	95 %	2. 87

【0041】 表 1 に示すように、本発明の多孔質フィルムは比較品の多孔質フィルムと比べてツブレ性が小さく、発熱比も小さいものであった。また、比較例 1、2 で製造した実電池は過充電試験において異常発熱を引き起こしたが、実施例 1 で製造した実電池は生じなかった。ここでいう異常発熱とは (c) 実電池評価における外壁温度が 140 °C 以上に上昇した場合である。耐ツブレ性が良好であるために析出リチウムの生成が抑制されたためと考えられる。

【0042】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の多孔質フィルムは、表面孔構造の変形が小さいため、電池用セパレータとして使用した場合、変形による内部抵抗の上昇及び変形による極的な電流集中による析出リチウムの生成量を抑えることができ、これにより異常発熱の発生を抑制できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

Z

(6)

特開平 1 1 - 2 1 3 7 1

(72) 発明者 西山 総治
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 松下 喜一郎
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内